

⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 3201265 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 32 01 265.9  
㉑ Anmeldetag: 16. 1. 82  
㉒ Offenlegungstag: 28. 7. 83

㉓ Int. Cl. 3:  
**C 08 L 27/06**  
C 08 K 5/20  
C 09 D 3/74  
C 09 J 3/14

DE 3201265 A1

㉔ Anmelder:  
Schering AG, 1000 Berlin und 4619 Bergkamen, DE

㉕ Erfinder:  
Burba, Christian, Dipl.-Chem. Dr., 4715 Ascheberg,  
DE; Goeke, Ulrich, 4670 Lünen, DE; Esper, Norbert,  
4619 Bergkamen, DE

*Behördeneigentum*

㉖ Verfahren zum Herstellen von Überzügen und Klebeverbindung mit Polyvinylchlorid-Plastisolen mit verbesserter Haftung und Plastisole für das Verfahren

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Überzügen und Klebeverbindungen für Werkstoffe, bei dem Plastisole auf Basis von feinteiligem Polyvinylchlorid bzw. Vinylchloridpolymerisaten, welche übliche Füllstoffe, Additive und Weichmacher enthalten, aufgebracht werden, worin als Haftvermittler Kondensationsprodukte Polyaminoamiden auf Basis polymerisierter Fettsäuren und einem Überschuß an Polyalkylenpolyaminen und Karbonsäuren bzw. deren Ester in Mengen von 3 bis 20 Gew.-%, bezogen auf Fettsäuregemisch, in Anteilen von 0,5–5 Gew.-%, bezogen auf die Plastisolmasse, zugegeben und die derartig zubereiteten Plastisole bei Temperaturen ab 90° C auf dem Werkstoff eingebrannt werden.  
(32 01 265)

DE 3201265 A1

Patentansprüche

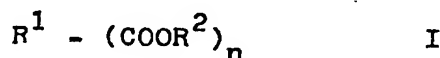
1. Verfahren zur Herstellung von Überzügen und Klebverbindungen für Werkstoffe, bei dem Plastisole auf Basis von feinteiligem Polyvinylchlorid bzw. Vinylchloridcopolymerisaten, welche übliche Füllstoffe, Additive Weichmacher und Haftvermittler auf Basis von Polyaminoamiden enthalten, aufgebracht werden, dadurch gekennzeichnet, daß den Plastisolen als Haftvermittler Kondensationsprodukte, hergestellt aus

A) Polyaminoamiden aus

1) polymerisierten Fettsäuren und

2) einem Überschuß, bezogen auf Carboxylgruppen, an Polyalkylenpolyaminen und mindestens einer

B) Karbonsäure bzw. einem Karbonsäureester der allgemeinen Formel (I)



in welcher  $R^1$  ein gegebenenfalls substituierter gesättigter oder ungesättigter aliphatischer, araliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit

2 - 18 Kohlenstoffatomen und

$R^2$  Wasserstoff oder ein Alkylrest mit 1 - 8 Kohlenstoffatomen und  $n = 1$  oder 2 sein kann

in Anteilen von 0,5 - 5 Gew.-%, bezogen auf die Plastisolmasse, zugegeben und die derartig zubereiteten Plastisole bei Temperaturen ab 90 °C auf dem Werkstoff eingebrannt werden.

15.01.80

3201265

- 2 -

2. Verfahren zur Herstellung von Überzügen und Klebeverbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyaminoamide gemäß A) hergestellt werden aus
- 5 A 1) einem polymerisierten Fettsäuregemisch mit einem erhöhten Anteil an tri- und höherpolymeren Fettsäuren (X) und aus
- 2) einem Überschuß an Polyalkylenpolyaminen,
- 10 welche einen Imidazolingehalt (Y) aufweisen, in Anteilen von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Plastisolmasse, zugegeben und die derartig zubereiteten Plastisole bei Temperaturen ab 90 °C auf dem Werkstoff eingebrannt
- 15 werden, wobei, wenn einer der Werte von X oder Y die 40 %-Grenze unterschreitet, der Wert der anderen Komponente mindestens  $40+Z$  (wobei Z die Differenz des kleineren Wertes zu 40 ist), vorzugsweise jedoch  $40+2Z$  betragen sollte.
- 20 3. Verfahren zur Herstellung von Überzügen und Klebeverbindungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Karbonsäure gemäß B) in Mengen von 3 bis 20 Gew.-%, bezogen auf Fettsäuregemisch, eingesetzt
- 25 wird.
4. Verfahren zur Herstellung von Überzügen und Klebeverbindungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Karbonsäuren gemäß B) aromatische Karbonsäuren verwendet werden.
- 30 5. Verfahren zur Herstellung von Überzügen und Klebeverbindungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Haftvermittler Umsetzungsprodukte der aus A) und B) hergestellten Kondensationsprodukte mit
- 35 Ketonen oder Aldehyden verwendet werden.

10.01.82

3201265

- 5 6. Verfahren zur Herstellung von Überzügen und Klebverbindungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Haftvermittler Addukte der aus A) und B) hergestellten Kondensationsprodukte mit Epoxidgruppen enthaltenden Verbindungen verwendet werden.
- 10 7. Plastisole für die Herstellung von Überzügen auf Werkstoffen, enthaltend feinteiliges Polyvinylchlorid bzw. Vinylchloridcopolymerisate, übliche Weichmacher, Füllstoffe, Additive, dadurch gekennzeichnet, daß als Haftvermittler die gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 6 gekennzeichneten Kondensationsprodukte verwendet werden.

Verfahren zum Herstellen von Überzügen und Klebeverbin-  
dung mit Polyvinylchlorid-Plastisolen mit verbesserter  
Haftung und Plastisole für das Verfahren

- Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Verkleben von metallischen Werkstoffen bzw. zur Herstellung von Überzügen auf metallischen Werkstoffen mit PVC-Plastisolen mit verbesserter Haftung bei Einbrenntemperaturen ab
- 5 90 °C, welche als haftverbessernde Zusätze Kondensationsprodukte aus polymerisierten Fettsäuren, Karbonsäuren und einem Überschuß, bezogen auf Karboxylgruppen der Säurekomponenten, an Polyalkylenpolyaminen enthalten.
- 10 Die Verrottungsfestigkeit von Polyvinylchlorid bzw. dessen Copolymerisaten gegen aggressive Medien ist hinlänglich bekannt und wird auf breiter Basis zum Korrosionsschutz von metallischen Oberflächen, zum Verkleben an Dünnsblechkonstruktionen und zum Dichten an Schweißnähten, insbesondere
- 15 re im Automobilsektor genutzt.
- Solche Überzüge werden in erster Linie in Form weichmacherhaltiger Vinylchlorid-Polymerisate (Plastisole) durch Streichen, Walzen oder Spritzen auf die Oberfläche der zu
- 20 schützenden Werkstoffe aufgebracht. In einer weitverbreiteten Form bestehen solche Überzugsmassen (Plastisole) aus einem verpastbaren Polyvinylchlorid, das sich im besonderen durch ein definiertes Quellvermögen im Weichmacher auszeichnet, aus einem Weichmacher oder Weichmachergemisch, Füll-
- 25 stoffen, Stabilisatoren sowie gegebenenfalls Farbpigmenten und Polyvinylchlorid-Verarbeitungshilfsstoffen.

Die Formulierung von weichmacherhaltigen Polyvinylchlorid-Überzugsmassen, deren Herstellung sowie Anwendungstechnik ist weitgehend in: Krekeler Wick, Kunststoff-Handbuch (1963) Band II, Teil 1, S. 396 ff., beschrieben.

5

Es ist bekannt, daß ein wesentliches Kriterium für die Güte solchermaßen applizierter Plastisole deren Haftung am beschriebenen Werkstoff ist. Dies trifft vor allem für Überzüge auf Metallteilen zu. Lockere Adhäsion der Schutzschicht erhöht die Gefahr des Eindringens aggressiver Medien. Im Falle der Beschichtung kann so z. B. Wasser den Überzug leicht unterwandern und das Metall korrodieren. Dies wird um so eher möglich sein, je geringer die Haftung des Schutzfilms am Metall ist.

15

Es bestand somit der Bedarf an Plastisolen, die hochfeste Verbindungen zwischen den verschiedensten, insbesondere metallischen Werkstoffen herzustellen erlauben.

20

Zur Erhöhung der Haftung dieser Überzüge wurde in der DE-OS 21 23 171 bereits vorgeschlagen, dem Plastisol ein Gemisch aus einer mehrfunktionellen organischen Säure oder deren Anhydrid und einer mehrfunktionellen organischen Base einzuarbeiten. Diese Mischung soll bereits bei Härtungstemperaturen unter 140 °C unter Salzbildung miteinander reagieren und dem Plastisol eine gute Haftung verleihen.

25

Wie aber in der DE-AS 24 02 037 Sp. 2, Z. 25 - 27 und Beispiel 4 d) dargelegt, führte die Nacharbeitung der in der DE-OS gegebenen Anweisung nicht zu zufriedenstellenden Ergebnissen.

30

Gemäß der DE-AS 26 54 871 werden Polyaminoamide, hergestellt aus einem polymerisierten Fettsäuregemisch mit erhöhtem Anteil an tri- und höherpolymerisierten Fettsäuren und einem Überschuß an Polyalkylenpolyaminen, welche einen  
5 bestimmten Imidazolingehalt aufweisen, in Anteilen von 0,5 - 5 Gew.-%, bezogen auf die Plastisolmasse, als Haftvermittler eingesetzt.

10 Mit diesen Polyaminoamiden ist eine deutliche Verbesserung der Haftfestigkeit zu erzielen. In geringen Konzentrationen und bei niedrigen Einbrenntemperaturen waren jedoch weitere Verbesserungen hinsichtlich Haftung, Thermostabilität und Reißdehnung des gehärteten PVC-Plastisols wünschenswert.

15 Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, Haftvermittler für PVC-Plastisole zu finden, welche auch in geringer Konzentration und bei niedriger Einbrenntemperatur hohe Haftungen der Schutzüberzüge bzw. hohe Bindefestigkeiten der Klebeverbindungen bei verbesserter Thermostabilität und Reißdehnung aufweisen.  
20

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Überzügen und Klebeverbindungen  
25 für Werkstoffe, bei dem Plastisole auf Basis von feinteiligem Polyvinylchlorid bzw. Vinylchloridcopolymerisaten, welche übliche Füllstoffe, Additive und Weichmacher und Haftvermittler auf Basis von Polyaminoamiden enthalten, aufgebracht werden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß den  
30 Plastisolen als Haftvermittler Kondensationsprodukte, hergestellt aus

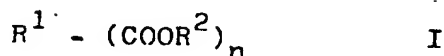
A) Polyaminoamiden aus

- 35 1) polymerisierten Fettsäuren und  
2) einem Überschuß, bezogen auf Carboxylgruppen, an Polyalkylenpolyaminen und mindestens einer

10.01.80  
- 7 -

3201265

P) Karbonsäure bzw. einem Karbonsäureester der allgemeinen Formel (I)



5

in welcher  $R^1$  ein gegebenenfalls substituierter gesättigter oder ungesättigter aliphatischer, araliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 2 - 18 Kohlenstoffatomen und

10

$R^2$  Wasserstoff oder ein Alkylrest mit 1 - 8 Kohlenstoffatomen und  $n = 1$  oder 2 sein kann

in Anteilen von 0,5 - 5 Gew.-%, bezogen auf die Plastisolmasse, zugegeben und die derartig zubereiteten Plastisole bei Temperaturen ab 90 °C auf dem Werkstoff eingebrannt werden.

15

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß die Polyaminoamide gemäß A hergestellt werden aus

20

A 1) einem polymerisierten Fettsäuregemisch mit einem erhöhten Anteil an tri- und höherpolymeren Fettsäuren (X) und aus

25

2) einem Überschuß an Polyalkylenpolyaminen,

welche einen Imidazolingehalt (Y) aufweisen, in Anteilen von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Plastisolmasse, zugegeben und die derartig zubereiteten Plastisole bei Temperaturen ab 90 °C auf dem Werkstoff eingebrannt werden, wobei, wenn einer der Werte von X oder Y die 40 %-Grenze unterschreitet, der Wert der anderen Komponente mindestens 40+Z (wobei Z die Differenz des kleineren Wertes zu 40 ist), vorzugsweise jedoch 40+2Z betragen sollte.

30



15.01.88  
8

3201265

Zur Herstellung der erfindungsgemäß als Haftvermittler eingesetzten Polyaminoamide können polymerisierte Fettsäuren mit variierenden Gehalten an monomeren, dimeren, trimeren und höherpolymeren Aminen verwendet werden.

5

Der Ausdruck polymerisierte Fettsäure bezieht sich in allgemeiner Form auf polymerisierte Säuren, die aus "Fettsäuren" erhalten werden. Der Ausdruck Fettsäure umfaßt ungesättigte natürliche und synthetische einbasische aliphatische Säuren mit 8 - 22 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 18 Kohlenstoffatomen. Die Fettsäuren lassen sich nach bekannten Verfahren polymerisieren.

10

Erfindungsgemäß verwendbare polymere Fettsäuren sind die handelsüblichen Produkte, welche etwa folgende Zusammensetzung haben:

15

monomere Säuren (Mo)	5 - 15 Gew.-%
dimere Säuren (Di)	55 - 80 Gew.-%
trimere und höherpolymerisierte Säuren (Tri)	10 - 35 Gew.-%.

20

Erfindungsgemäß bevorzugt werden jedoch polymerisierte Fettsäuren mit erhöhten trimerisierten und höher polymerisierten Gehalten (X). Diese Säuren sind herstellbar durch gezielte Reaktion nach einem radikalischen Mechanismus entsprechend der DE-OS 25 06 211 oder durch allgemein bekannte Destillationsverfahren aus den typischen im Handel erhältlichen Produkten und haben etwa die folgende Zusammensetzung:

25

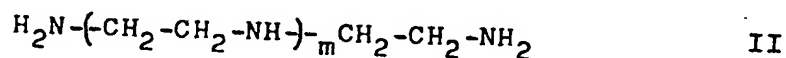
30

monomere Säuren (Mo)	0 - 5 Gew.-%
dimere Säuren (Di)	10 - 25 Gew.-%
trimere und höherpoly-	
merisierte Säuren (Tri; X)	90 - 75 Gew.-%

5

Als erfindungsgemäß mitzuverwendende Polyalkylenpolyamine kommen insbesondere die zur Imidazolinbildung befähigten Amine der allgemeinen Formel II

10



mit  $m = 1 - 5$ , wie z. B. Diäthylentriamin, Triäthylentetramin, Tetraäthylenpentamin, die gegebenenfalls auch Anteile an anderen Aminen enthalten können (vgl. Ullmann Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd 14, 1963, S. 74), in Betracht, wie auch die nicht zur Imidazolinbildung befähigten Polyalkylenpolyamine der allgemeinen Formel

15

$\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$  mit  $m = 1 - 4$  wie z. B. Dipropylentriamin, Tripropylentetramin.

20

Auch Polyalkylenpolyamine mit Äthylen- und Propylen-Brücken als Alkylenreste, die durch Cyanäthylierung der Amine und anschließende Hydrierung erhalten werden, können eingesetzt werden (z. B.  $\text{N}_3$ -Amin,  $\text{N}_4$ -Amin; vgl. Firmenprospekt der BASF AG, 1976).

25

Erfindungsgemäß können auch andere Amine verwendet bzw. mitverwendet werden wie Amine der allgemeinen Formel (III)

30



in welcher R ein aliphatischer, gegebenenfalls substituierter oder durch Heteroatome, insbesondere Sauerstoff, unterbrochener Kohlenwasserstoffrest mit 2 - 36, insbesondere 6 - 20 und 36 Kohlenstoffatomen ist,

100100  
10

3201265

- 5 wie 1,2-Diaminoäthan, 1,6-Diaminohexan, 1,9-Diaminononan,  
1,12-Diaminododekan, Dimerfettsäurediamin (hergestellt nach  
bekannten Verfahren aus dimeren Fettsäuren), die 2,2,4(4,4,2)-  
Trimethylhexamethylendiamine, 1,7-Diamino-4-oxa-heptan,  
10 1,12-Diamino-4,9-dioxa-dodekan, 1,20-Diamino-4,17-dioxa-  
eicosan  
oder cyclische bzw. alicyclische Amine, welche gegebenen-  
falls Heteroatome, insbesondere Stickstoff, enthalten wie  
z. B. 1,4-Diaminocyclohexan, Isophorondiamin, Piperazin,  
10 Dimethylpiperazin, N-Aminoäthylpiperazin.

Der Überschuß an Aminen wird so gewählt, daß die Polyamino-  
amide Aminzahlen zwischen 200 und 450, vorzugsweise  
zwischen 300 und 400 aufweisen.

15

Die erfindungsgemäß mitverwendbaren Karbonsäuren oder  
Karbonsäureester fallen unter die allgemeine Formel (I).



20

in welcher  $R^1$  ein gegebenenfalls substituierter gesättigter  
oder ungesättigter aliphatischer, araliphatischer oder  
aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 2 - 18 Kohlenstoff-  
atomen,  $R^2$  Wasserstoff oder ein Alkylrest mit 1 - 8 Koh-  
25 lenstoffatomen und  $n = 1$  oder 2 sein kann.

25

- Als Beispiele seien genannt: Bernsteinsäure, Glutarsäure,  
Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Seba-  
zinsäure, Dekandikarbonsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure,  
30 Terephthalsäure, Benzoessäure, Essigsäure, Propionsäure,  
Buttersäure, Valerionsäure, Capronsäure, Caprylsäure,  
Caprinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure,  
Arylsäure, Crotonsäure, Vinylessigsäure, Ölsäure, Linol-  
säure, Linolensäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zimtsäure.  
35 Phthalsäure, Isophthalsäure, Benzoessäure und insbesondere  
Terephthalsäure werden erfindungsgemäß bevorzugt.

Der Anteil der Karbonsäuren beträgt 3 - 20 Gew.-%, insbesondere 7 - 15 Gew.-%, bezogen auf Fettsäuregemisch.

5 Die Umsetzung erfolgt in an sich bekannter Weise, in der in erster Stufe ein Polyaminoamid aus den Komponenten A 1) und 2) zwischen ca. 210 °C bis 260 °C, gegebenenfalls im Vakuum, gebildet und dieses dann in zweiter Stufe mit der Komponente B) unter an sich gleichen Bedingungen umgesetzt wird.

10 Die Reaktionsbedingungen können dabei in bekannter Weise so variiert werden, daß die Endprodukte den jeweils gewünschten Imidazolingehalt (Y) aufweisen.

15 Die erfindungsgemäß bevorzugten Haftvermittler werden unter Mitverwendung eines polymerisierten Fettsäuregemisches mit einem erhöhten Anteil an tri- und höherpolymerisierten Fettsäuren (X) hergestellt und weisen einen Imidazolingehalt von (Y) auf, wobei, wenn einer der Werte von (X) oder  
20 (Y) die 40 %-Grenze unterschreitet, der Wert der anderen Komponente mindestens  $40 + Z$  (wobei Z die Differenz des kleineren Wertes zu 40 ist), vorzugsweise jedoch  $40 + 2 Z$ , betragen sollte.

25 Die Gehalte an tri- und höherpolymerisierten Fettsäuren (X) sowie der Imidazolingehalt (Y) sind aufgrund der komplexen Zusammensetzung der Komponenten vor allem für den unteren Bereich variierbar. Die erfindungsgemäß erzielbaren Effekte hängen zwar in erster Linie von Art und Menge der mitverwendeten Karbonsäuren gemäß B) ab, werden aber auch beeinflusst durch den Gehalt an tri- und höherpolymerisierten  
30 Säuren sowie deren Verhältnis zueinander, durch den Imidazolingehalt des Polyaminoamid-Polyaminoimidazolin-Gemisches sowie durch Art und Menge des verwendeten Amins oder Amin-  
35 gemisches.

10-12-100  
12

3201265

Bevorzugt werden Polyaminoamide aus Fettsäuren mit  $\geq 40\%$  tri- und höherpolymerisierten Anteilen und einem Imidazolinge-  
halt des Kondensationsprodukts von ebenfalls  $\geq 40\%$ .

- 5 Die obere Grenze der Gehalte an tri- und höherpolymerisierten Fettsäuren ist  $100\%$ ; die obere Grenze des Imidazolinge-  
haltes bei den Polyaminoimidazolinen ist der je-  
weils praktisch erzielbare Höchstwert des für das jeweili-  
ge Gemisch errechenbaren theoretisch möglichen Gehaltes.

10

Unterschreitet einer der Werte von X oder Y die  $40\%$ -  
Grenze, so sollte der Wert der anderen Komponente jedoch  
zur Erzielung eines deutlichen Effektes mindestens  $40 + Z$ ,  
wobei Z Differenz des kleineren Wertes zu 40 ist, vorzugs-

15

weise jedoch  $40 + 40 + 2 Z$ , betragen.

- Der Bereich, in dem beide Werte niedrig liegen, ist zwar  
weniger bevorzugt, jedoch innerhalb enger Grenzen noch mög-  
lich. So sollte, liegt einer der Werte unter  $40\%$  und der  
20 andere unter  $50\%$ , die Differenz des kleineren Wertes zu  
40 nicht größer als 10 sein.

- Die mit der Erfindung erzielten Vorteile liegen darin, daß  
die Plastisolv-mischungen praktisch unbegrenzt lagerstabil  
25 sind, keine oder nur minimale Farbänderungen nach dem Ein-  
brennen aufweisen, eine deutliche Steigerung der Haft-  
festigkeiten erzielbar ist, daß der auf das Substrat aufge-  
tragene und in ungehärtetem Zustand in feuchter Atmosphäre  
gelagerte Film nach dem Einbrennen porenfreie (keine Bläs-  
30 chenbildung) Überzüge liefert, und insbesondere darin, daß  
diese Steigerung mit geeigneten Formulierungen auch mit ge-  
ringen Haftvermittlerkonzentrationen bei Einbrennttempera-  
turen ab  $90^\circ\text{C}$ , vorzugsweise ab  $110^\circ\text{C}$ , erzielbar ist.

- 35 In der Regel kann die für die entsprechende PVC-Formu-  
lierung günstigste Einbrennttemperatur - welche von der  
Gelierungstemperatur der verwendeten PVC-Formulierung  
mitbestimmt wird - durch einige einfache Orientierungs-  
versuche ermittelt werden.

Als zu beschichtende bzw. zu verklebende Substrate kommen alle auf diesem Gebiet üblichen Werkstoffe, insbesondere Metalle und Glas, in Betracht.

- 5 Gegebenenfalls können die erfindungsgemäß verwendeten, oben beschriebenen Polyaminoamide/Polyaminoimidazolin-Gemische mit gebräuchlichen Ketonen wie Aceton, Methyläthylketon, Diäthylketon, Methylisobutylketon, Cyclohexanon, Cyclopentanon, Diisobutylketon, 3,3,5-Trimethylcyclohexanon, Methylphenylketon oder mit Aldehyden wie Acetaldehyd, Butyraldehyd, Isobutyraldehyd, Benzaldehyd zu den entsprechenden Schiffschen Basen und gegebenenfalls Enaminen umgesetzt werden.
- 10
- 15 Die Umsetzung erfolgt nach bekannten Verfahren, sie kann durch Säuren katalysiert mit oder ohne Lösungsmittel durchgeführt werden. Es ist auch möglich, die Carbonylverbindungen selbst - anstelle des Lösungsmittels - als Schleppmittel für das abzuscheidende Reaktionswasser zu verwenden.
- 20
- Gegebenenfalls können die freien Aminogruppen der obengenannten Polyaminoamide/Polyaminoimidazoline auch mit im Unterschuß einzusetzenden Epoxidverbindungen adduktisiert werden.
- 25
- Als geeignete Epoxidverbindungen seien z. B. Epoxide, die sich von mehrwertigen Phenolen, insbesondere Bisphenolen, wie z. B. Diphenylolpropan (Bisphenol A), Diphenylolmethan (Bisphenol F) und Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukten
- 30 (Novolaken) sowie von aromatischen Di- und Polycarbonsäuren wie z. B. den Phthalsäuren ableiten, genannt.
- Die Addukte erhält man, indem man ein Äquivalent aktiven Wasserstoff der Aminverbindung mit 0,5 - 0,005, insbesondere 0,2 - 0,03 Äquivalente Epoxidsauerstoff des Polyepoxids
- 35 umsetzt.

15.01.53

3201265

- 14 -

Des weiteren können die Polyaminoamide/Polyaminoimidazolin-Gemische, deren aminogruppenhaltige Epoxidaddukte sowie die aus diesen beiden Produktgruppen herstellbaren Schiffschen Basen bzw. gegebenenfalls Enamine auch miteinander vermischt und als Haftvermittler verwendet werden.

Die in den Beispielen verwendeten Fettsäuren haben die folgende Zusammensetzung:

10 (1) Zusammensetzung laut GLC:

Monomere Fettsäure	9 %
Dimere Fettsäure	75 %
Trimere Fettsäure und höherpolymere Fettsäuren	16 %

15

(2) Zusammensetzung laut GLC:

Monomere Fettsäure	1 %
Dimere Fettsäure	25 %
Trimere Fettsäure und höherpolymere Fettsäuren	74 %

20

(3) Zusammensetzung laut GLC:

Monomere Fettsäure	1 %
Dimere Fettsäure	96 %
Trimere Fettsäure und höherpolymere Fettsäuren	3 %

25

10.01.82

3201265

- 15 -

Herstellung der Haftvermittler für die erfindungsgemäßen Plastisole:

Beispiele für die Kondensation

5

1. In den nachfolgenden Beispielen wurden zu dem handelsüblichen Haftvermittler EURETEK® <sup>1</sup> 505 (auf Basis von polymerisierter Fettsäure und einem Polyalkylenpolyamin Az 376, IA 60 %) die in der Tabelle aufgeführten Karbonsäuren gegeben und die Mischung einer Nachkondensation unterworfen, indem sie unter Stickstoff auf 210 °C aufgeheizt und 1 Stunde bei dieser Temperatur gehalten wurde. Danach wurde innerhalb einer Stunde ein Vakuum von ca. 100 Torr angelegt und eine weitere Stunde bei 210 °C und 100 Torr nachkondensiert. Die Kondensationsbedingungen können dabei je nach gewünschten IA-Gehalt in bekannter Weise variiert werden.

Die erhaltenen Reaktionsprodukte wurden als 60 %ige Mischung mit den angegebenen Weichmachern dem Plastisol zugesetzt.

2. Anstelle des EURETEK® 505 wurde das handelsübliche Polyaminoamid VERSAMID® <sup>2</sup> 140 (Az 367, IA 60 %) wie o. a. kondensiert und eingesetzt.

3. Anstelle des EURETEK® 505 wurde ein Polyaminoamid gemäß der DE-AS 26 54 871 aus 800 g polymerer Fettsäure (1) und 200 g polymerer Fettsäure (2) und 534 g TETA<sup>3</sup> hergestellt (Az 387, IA 78 %) und wie o. a. kondensiert und eingesetzt.

4. Wie Beispiel 3. mit dem Unterschied, daß als polymerisierte Fettsäure die Fettsäure (3) eingesetzt wurde.



10-01-82

3201265

- 16 -

2 VERSAMID® = eingetragenes Warenzeichen der  
Henkel Corp.

1 EURETEK® = eingetragenes Warenzeichen der  
Schering AG

5

3 TETA = Triäthylentetramin

Herstellung der Plastisole

Zu einem Plastisol, bestehend aus

- 5     45 Gewichtsteilen eines verpastbaren Polyvinylchlorids  
         mit K-Wert 70  
         55 Gewichtsteilen Phthalsäure-di-2-äthylhexylester,  
         100 Gewichtsteilen eines Füllstoffgemisches aus 50 % Kreide  
         und 50 Bariumsulfat  
10     1,5 Gewichtsteile Di-iso-butyl-zinn-isooctylthioglycol-  
         säureester

- werden 1 Gew.-% der genannten Haftvermittler oder beliebige  
         Abmischungen dieser Produkte untereinander, bezogen auf  
15     die Gesamtmischung,  
         zugesetzt.

- Die Haftvermittler können aber auch anderen üblichen  
         Plastisolformulierungen als oben angegeben, zugesetzt  
20     werden, um die erfindungsgemäßen selbsthaftenden Plasti-  
         sole zu erhalten.

- Die mit den erfindungsgemäßen Plastisolen erzielbaren Bind-  
         festigkeiten von Verklebungen wurden in Anlehnung an  
25     DIN 53 283 durch Messung der Zugsheerfestigkeit bestimmt.

- Dazu wurden Bonderbleche, Type 901 der Fa. Metallgesell-  
         schaft, Frankfurt, als Fügeteile verwendet. Maße der Füge-  
         teile: 2,5 cm x 10,5 cm x 0,15 cm (Breite x Länge x Dicke).  
30

         Die Schichtdicke des Plastisols in der Klebfuge wurde mit-  
         tels Distanzstücke auf 2 mm eingestellt.

- Die Fügeteile wurden bei 160 °C 30 Minuten lang erhitzt  
35     und dabei 15 mm überlappend verklebt. Es wurden die folgen-  
         den Zugsheerfestigkeiten erhalten:

18

3201265

Erfindungsmerkmale Beispiele

Bei- spiel	Zusammensetzung	Herstel- lung nach Beispiel	Kennzahlen		Rindefestigkeit kp/cm <sup>2</sup>	60 % in
			AZ	IA %		
1	EURETEK 505 + 5 % Phthal- säure	1	337	53	22,8	DOP 1
2	" " "	1	338	65	22,0	
3	EURETEK 505 + 5% Dimethyl- terephthalat	1	385	60	24,4	DOP/BZA <sup>2</sup> 9:1
4	EURETEK 505 + 10 % Dime- thylterephthalat	1	286		26,5	DOP/BZA 1:1
5	EURETEK 505 + 5 % Isophthal- säure	1	345	67	23,9	DOP/BZA 8:2
6	" " 10 % "	1	296	61	24,4	BZA
7	EURETEK 505 + 5 % Penzoe- säure	1	348		21,4	DOP/BZA 9:1
8	EURETEK 505 + 5 % Azelain- säure	1	343		23,2	"
9	VERSAMID 140 + 5 % Dime- methylterephthalat	2	343	67	17,8	"
10	VERSAMID 140 + 5 % Isophthalsäure	2	346	60	16,6	DOP
11	VERSAMID 140 + 5 % Azela- insäure	2	345	72	17,9	DOP/BZA 9:1
12	Polyaminoamid gemäß DE-AS 26 54 871	3	343		21,9	"
13	Handelsübliches Polyamino- amid + 5 % Dimethylterephthalat	4	338		17,8	DOP/BZA 9:1

1 DOP = Dioctylphthalat

2 BZA = Benzylalkohol

Vergleichsbeispiele ohne Co-Karbonsäuren

Bei spiel	Zusammensetzung	Herstellung nach Beispiel	Kennzahlen AZ IA %	Bindefestigkeit kp/cm <sup>2</sup>	60 %ig in
1	EURETEK® 505	-	376 60	16,2	DOP <sup>1</sup>
2	VERSAMID® 140	-	367 60	15,5	DOP/BZA <sup>2</sup> 9:1
3	Polyaminoamid gemäß DE-AS 26 54 871	3	387 78	17,4	DOP/BZA 9:1
4	Handelsübliches Polyamino- amid	4	398 70	7,2	DOP/BZA 9:1

1) DOP = Dioctylphthalat

2) BZA = Benzylalkohol

3201265

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**